

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 754 898 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
22.01.1997 Patentblatt 1997/04

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **F16L 11/11**, **F16L 11/08**,  
**B32B 27/08**, **B32B 1/08**

(21) Anmeldenummer: **96111534.2**

(22) Anmeldetag: **17.07.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB IT**

(30) Priorität: **18.07.1995 DE 29511606 U**

(71) Anmelder: **EMS-INVENTA AG**  
**8002 Zürich (CH)**

(72) Erfinder:

- **Pfleger, Wolfgang, Dipl.-Ing.**  
**7015 Tamins (CH)**
- **Stoepplmann, Georg, Dr.rer.nat.**  
**7402 Bonaduz (CH)**

(74) Vertreter: **Müller-Boré & Partner**  
**Patentanwälte**  
**Grafinger Strasse 2**  
**81671 München (DE)**

(54) **Kühflüssigkeitsleitung**

(57) Die Erfindung betrifft eine dreischichtige, flexible Kühflüssigkeitsleitung mit hoher Hydrolyse- und Berstdruckfestigkeit, wobei die Aussenschicht (2) aus Polyamid, insbesondere Polyamid (12), mit Aminoendgruppenüberschuß, die Innenschicht (4) aus vernetztem Polyethylen und die Zwischenschicht (3) aus einem zur Aussen- und Innenschicht kompatiblen Material besteht.

**EP 0 754 898 A1**

**BEST AVAILABLE COPY**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft den in den Ansprüchen angegebenen Gegenstand.

- Die Erfindung betrifft insbesondere eine Kühlflüssigkeitsleitung zum Transport von Kühlmedien, die eine besondere Stabilität gegenüber den anwendungsbedingten Umwelteinflüssen aufweist. Kühlmedien, die die vorgenannten Leitungen durchfließen, können z.B. Frostschutzmittel aus Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Propylenglykol und Wasser enthalten.

Solche Kühlflüssigkeitsleitungen können eine zylindrische Mantelfläche aufweisen und / oder wenigstens in Teilbereichen gewellt sein.

- Die erfindungsgemäßen Kühlflüssigkeitsleitungen finden Verwendung im gesamten Kühlsystem von Automobilen, d.h. für Kühlleitungen, Heizleitungen sowie für Entlüftungsleitungen.

Thermoplastische Kühlflüssigkeitsleitungen sind schon aus den Dokumenten DE-A-4000434, DE-GM 9402180.5, DE-GM 9319879.5, DE-GM 9319880.9 und DE-A-4432584.3 bekannt.

- So wird in der DE-A-4000434 eine flexible Kühlflüssigkeitsleitung beschrieben, die zweischichtig ausgebildet ist, wobei die Innenschicht ein mit funktionellen Gruppen versehenes Polyolefin ist und die Aussenschicht aus Polyamid aus der Gruppe der Homo- oder Copolyamide oder deren Blends besteht. Kühlflüssigkeitsleitungen dieser Ausformung haben den Nachteil, dass herkömmlich polymerisierte Polyamide eine mäßige Hydrolysebeständigkeit aufweisen. Ferner bewirken die hohen Spannungen in druckbeaufschlagten Kühlflüssigkeitsleitungen, die als Thermoplastwellrohr ausgelegt sind, dass die gemäss DE-A-4000434 verwendeten gepropften Polyolefine bei Kontakt mit Frostschutzmittel und bei Temperaturen grösser 100 °C sehr stark zu Spannungsrissen neigen und daher in der Anwendung versagen.

Ferner ist es für die Innenschicht von thermoplastischen Kühlflüssigkeitsleitungen sehr wichtig, dass die Kühlmittel- und Wasserdurchlässigkeit möglichst gering ist, da diese Flüssigkeiten die berstdruckbeständige Aussenschicht schädigen. Hydrophile Polyolefine erfüllen diese Anforderung nur bedingt.

- Ein weiterer Nachteil von Kühlflüssigkeitsleitungen gemäss DE P 4000434 besteht darin, dass die interlaminaire Haftung zwischen Polyamid und Polyolefinen, die mit funktionellen Gruppen gepropft sind, nach längerem Durchströmen mit Kühlmitteln bei hohen Temperaturen verloren geht und sodann eine Delamination erfolgt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine druckbeaufschlagbare Kühlflüssigkeitsleitung zu entwickeln, die die obengenannten Nachteile des Standes der Technik vermeidet.

Diese Aufgabe wird durch die Kühlflüssigkeitsleitung gemäss Anspruch 1 gelöst.

- In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung enthalten.

Durch die Entwicklung neuer Materialien werden erfindungsgemäß untenstehend beschriebene überraschende Vorteile gegenüber Wellrohren nach dem Stand der Technik: DE-GM 9319190.1, DE-GM 9319879.5 und DE-GM 9402180.5 erzielt.

- Polyamide mit einem hohen Anteil an Aminoendgruppen weisen eine besonders gute Hydrolysestabilität auf. Durch diese Eigenschaft kann die Lebensdauer der erfindungsgemässen Rohre gegenüber Kühlflüssigkeitsleitung des Standes der Technik deutlich verbessert werden.

- Vernetztes Polyethylen weist eine aussergewöhnlich hohe Spannungsrissbeständigkeit gegenüber aggressiven Säuren, wie auch gegenüber Laugen auf. Darüber hinaus wirkt Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE) als ausgezeichnete Wasserbarriere, so dass die berstdruckbeständige Polyamidaussenschicht gut vor der zerstörenden Wirkung von Wasser geschützt wird. Die Verwendung von handelsüblichem unvernetztem HDPE ist jedoch nicht möglich, da Kühlflüssigkeitsleitungen mit Temperaturen jenseits des Kristallitschmelzpunktes beaufschlagt werden müssen und unvernetztes HDPE daher bei diesen Temperaturen schmilzt. Vernetzbares HDPE weist diesen Nachteil nicht auf. Aus verarbeitungstechnischen Gründen ist ein silanvernetztes PE anderen Systemen wie peroxid-, oder strahlenvernetzten PE vorzuziehen.

- Polyamide mit Aminoendgruppenüberschuss weisen eine deutlich bessere und beständigere Haftung zu Polyolefinen mit funktionellen Seitengruppen, wie etwa Maleinsäureanhydrid, auf. Diese Haftung wird auch bei dauerndem Angriff durch Hitze und Wasser nicht gelöst.

- Die erfindungsgemäßen Kühlflüssigkeitsleitungen finden Verwendung im gesamten Kühlsystem von Automobilen, d.h. für Kühlleitungen, Heizleitungen sowie für Entlüftungsleitungen. Je nach Einsatzort und Aufgabe können die Durchmesser der erfindungsgemässen Leitungen variieren. Beispielsweise können die Leitungen Durchmesser im Bereich von 5 mm bis 50 mm Innendurchmesser aufweisen.

- Eine ganz bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemässen Kühlflüssigkeitsleitung besteht aus einem Polyamid 12 mit Aminoendgruppenüberschuss als Aussenschicht, einem mit Organosilan gepropften und durch Aufnahme von Wasser reduziertem HDPE als Innenschicht, und einer kompatiblen Zwischenschicht aus einem mit Maleinsäureanhydrid gepropften HDPE. Diese bevorzugte erfindungsgemässe Form umfasst Teilabschnitte, die gewellt ausgeformt sind und Teilabschnitte, die glatt, d.h. nicht gewellt ausgebildet sind.

Figur 1 zeigt einen Teil einer bevorzugten erfindungsgemässen Kühlflüssigkeitsleitung 1, wobei die Aussenschicht (2), die Mittelschicht (3), und die Innenschicht (4) koaxial angeordnet sind. (5) bezeichnet den flexiblen Bereich, (6) den ungewellten, starren Bereich der Kühlflüssigkeitsleitung.

Die Aussenschicht (2) besteht aus einem Polyamid 12 (Grilamid L22A der EMS Chemie AG, 7013 Domat/Ems) mit einer relativen Lösungsviskosität von 2,1 in einer 0,5 % igen Lösung in m-Kresol und einem Carboxyl- zu Aminogruppenverhältnis von etwa 0,3.

Die Innenschicht (4) besteht aus einem HDPE mit der Dichte  $0,95 \text{ g/cm}^3$ , gefropft mit Methoxysilan.

Die Mittelschicht besteht aus einem HDPE, Dichte  $0,96 \text{ g/cm}^3$ , gefropft mit Maleinsäureanhydrid.

Tabelle 1 zeigt die Beständigkeit der erfindungsgemässen, besonders bevorzugten Kühlflüssigkeitsleitung gemäss Figur 1 im Vergleich zum Stand der Technik. Dabei wurden die Thermoplastwellrohre mit einem Frostschutzmittel der Fa. Peugeot Procor 3000 in einer 50/50 Mischung mit Wasser gefüllt, verschlossen und anschliessend mit einer konstanten Temperatur von  $118^\circ\text{C}$  und einem konstanten Überdruck von 1,6 bar gelagert.

In Tabelle 1 bedeuten:

Rohr 1: Erfindungsgemässes Rohr gemäss Figur 1

Rohr 2: wie Rohr 1, aber PA12 (Grilamid L25H) mit relativer Lösungsviskosität 2,3 und einem Carboxyl- zu Aminoendgruppenverhältnis von etwa 1,0

Rohr 3: Aussen: Grilamid L25H mit relativer Lösungsviskosität 2,3 und einem Carboxyl- zu Aminoendgruppenverhältnis von etwa 1,0

Mitte: mit 5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid gefropftes PP

Innen: PP/EPDM Blend

Rohr 4: Aussen: Grilamid L25H mit relativer Lösungsviskosität 2,3 und einem Carboxyl- zu Aminoendgruppenverhältnis von etwa 1,0

Innen: mit 5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid gefropftes PP

Tabelle 1

	Eigenschaft	Lagerdauer(h)	Rohr 1 (Erfindung)	Rohr 2	Rohr 3	Rohr 4 **
5	$\eta_{rel}$ in 0,5 % m-Kresol gemessen an der Aussenschicht	0	2,28	2,30	2,30	2,30
10	$\eta_{rel}$ in m-Kresol gemessen an der Aussenschicht	1000	2,34	2,21	1,92	1,75
	$\eta_{rel}$ in m-Kresol gemessen an der Aussenschicht	2000	2,03	1,85	*	*
15	Schlagzähigkeit des Roh- res gemäss Renault-Norm (-30 °C, 400 g-Gewicht aus einer Höhe von 500 mm)	0	ohne Bruch	ohne Bruch	ohne Bruch	ohne Bruch
20	Schlagzähigkeit des Roh- res gemäss Renault-Norm (-30 °C, 400 g-Gewicht aus einer Höhe von 500 mm)	1000	ohne Bruch	ohne Bruch	Bruch	Bruch
25	Schlagzähigkeit des Roh- res gemäss Renault-Norm (-30 °C, 400 g-Gewicht aus einer Höhe von 500 mm)	2000	ohne Bruch	Bruch	*	*
	Haftung zwischen Aussen- und Mittelschicht	0	nicht ablösbar	nicht ablösbar	nicht ablösbar	nicht ablösbar
30	Haftung zwischen Aussen- und Innenschicht	1000	nicht ablösbar	ablösbar	ablösbar	ablösbar
	Haftung zwischen Aussen- und Mittelschicht	2000	nicht ablösbar	ablösbar	*	*

\* = Versuch abgebrochen nach 1000 Stunden wegen Versagen des Rohres

\*\* = Rohr 4 entspricht dem Stand der Technik nach DE-A-40 00 434

Die erfindungsgemässe Polymerleitung ist durch Coextrusion eines Polymerrohres und gegebenenfalls anschliesender Ausbildung der Weillungen durch Blas- oder Saugformen herstellbar. Alternativ ist die erfindungsgemässe Kühlflüssigkeitsleitung durch Coextrusionsblasformen herstellbar. Wellrohre und Wellschläuche sind in der Praxis in verschiedenen Ausführungsformen bekannt. Sie können aus Metall oder aus Kunststoff bestehen. Solche Rohre und Schläuche finden u.a. in der Automobilindustrie Verwendung.

Diese Verfahren sind Stand der Technik und werden u.a. auch in DE-GM 9319190 und DE-GM 9319879 beschrieben.

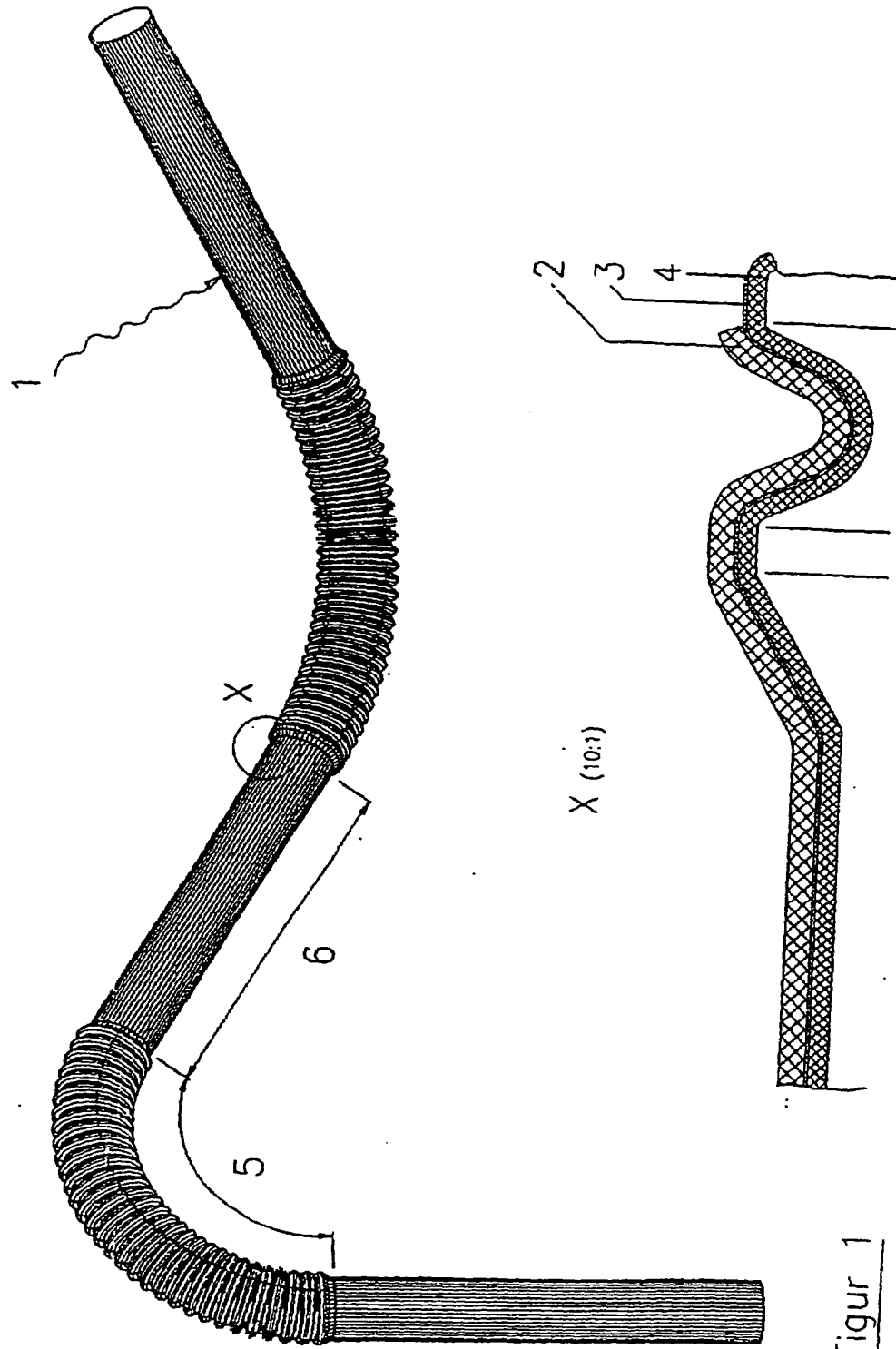
Die erfindungsgemässe druckbeaufschlagbare Kühlflüssigkeitsleitung besteht aus drei Polymerschichten mit insbesondere an den Berührungsflächen der Schichten miteinander verträglichen Polymeren, wobei die Leitung in einem Teilstück gewellt sein kann. Die erfindungsgemässe Polymerleitung weist eine hohe Flexibilität, Hydrolyse- und Berstdruckbeständigkeit auf.

Die Polymeren der einzelnen Schichten können mit verarbeitungs- oder verwendungsbedingten Additiven nach dem Stand der Technik modifiziert sein. Dafür seien im speziellen Stabilisatoren, Weichmacher, Pigmente und Zusätze zur Schlagzähigkeits-Verbesserung genannt.

Die Schichtdicken der einzelnen Schichten der erfindungsgemässen Ausführungsformen können an die Anforderungen etwa in Bezug auf Barrierewirkung, Berstdruckbeständigkeit oder Schlagzähigkeit angepasst werden und variieren zwischen 0,05 mm und 3 mm.

## Patentansprüche

1. Dreischichtige, flexible Kühlflüssigkeitsleitung mit hoher Hydrolyse- und Berstdruckfestigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß die Aussenschicht aus Polyamid, insbesondere Polyamid 12, mit Aminoendgruppenüberschuss, die  
5 Innenschicht aus vernetztem Polyethylen und die Zwischenschicht aus einem zur Aussen- und Innenschicht kompatiblen Material besteht.
2. Kühlflüssigkeitsleitung gemäss Anspruch 1, bei der die Innenschicht aus HDPE besteht, das mit Organosilanen, insbesondere mit Methoxysilan, gefropft ist.  
10
3. Kühlflüssigkeitsleitung gemäss Anspruch 1, bei der die Aussenschicht aus Homo- oder Copolyamiden oder deren Blends besteht, die einen Aminogruppenüberschuss aufweisen.
4. Kühlflüssigkeitsleitung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der zwischen Innen- und Aussenschicht eine Zwischen-  
15 schicht angeordnet ist, bestehend aus einem mit funktionellen Gruppen versehenen, mit den benachbarten Schichten verträglichen Polyethylen.
5. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aussenschicht aus Polyamid 12 mit Aminoendgruppenüberschuß, die Innenschicht aus einem mit Organosilan gefropften HDPE und die Zwischenschicht aus einem mit Maleinsäureanhydrid gefropften HDPE besteht.  
20
6. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicken der einzelnen Schichten zwischen 0,05 und 3 mm betragen.
7. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als glattes  
25 Rohr oder wenigstens in Teilbereichen gewellt ausgeformt ist.
8. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Coextrusion eines Polymerrohres und gegebenenfalls anschliessender Ausbildung der Wellungen durch Blas- oder Saugformen oder durch Coextrusions-Blasformen herstellbar ist.  
30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Figur 1



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 11 1534

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	EP-A-0 659 535 (EMS-INVENTA AG) * Zusammenfassung * * Spalte 2, Zeile 49 - Spalte 3, Zeile 44 * * Ansprüche 1,3,5-14 * ---	1-5,7,8	F16L11/11 F16L11/08 B32B27/08 B32B1/08
Y	EP-A-0 654 505 (BASF AG) * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 14 * * Seite 5, Zeile 5 - Zeile 49 * * Seite 8, Zeile 4 - Zeile 26 * * Seite 8, Zeile 38 - Zeile 53 * * Ansprüche 6,7,10 * ---	1-5,7,8	
A	DE-A-44 34 530 (EMS-INVENTA AG) * Seite 2, Zeile 34 - Seite 3, Zeile 42 * ---	1-8	
A	US-A-4 905 735 (AKIYOSHI KOJI) * Zusammenfassung * * Spalte 2, Zeile 19 - Zeile 48 * * Spalte 3, Zeile 66 - Spalte 4, Zeile 58 * * Spalte 5, Zeile 16 - Zeile 33 * * Spalte 6, Zeile 22 - Zeile 59 * ---	1,4-8	
A	DE-C-42 14 383 (EMS-INVENTA AG) * Seite 2, Zeile 46 - Seite 3, Zeile 27 * * Seite 3, Zeile 56 - Zeile 65 * * Seite 4, Zeile 4 - Zeile 21 * * Ansprüche 1,3,7,9 * ---	1-6	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 276 (M-0984), 14. Juni 1990 & JP-A-02 080881 (HITACHI CABLE LTD), 20. März 1990, * Zusammenfassung * ---	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 23. September 1996	Prüfer Schaeffler, C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 150 (3.12.92) (P4/C01)



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 11 1534

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 236 (C-602), 30.Mai 1989 & JP-A-01 043550 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD), 15.Februar 1989, * Zusammenfassung *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 159 (M-0956), 28.März 1990 & JP-A-02 022050 (TOKAI RUBBER IND LTD), 24.Januar 1990, * Zusammenfassung *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchierort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 23.September 1996	Prüfer Schaeffler, C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : wissenschaftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 02.92 (P04C03)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**